

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-275682

⑬ Int.Cl.*

C 09 D 7/12

識別記号

PSK

庁内整理番号

6845-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 酸化チタンを含有する塗料

⑯ 特 願 昭62-111230

⑰ 出 願 昭62(1987)5月7日

⑱ 発 明 者 川 嶋 淳 史 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

⑲ 発 明 者 竹 下 克 義 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

⑳ 発 明 者 最 上 隆 夫 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

㉑ 出 願 人 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 最 上 務 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

酸化チタンを含有する塗料

2. 特許請求の範囲

(1) 酸化チタン微粒子を含むコーティング塗料において、バインダービヒクル中に、コバルト、バリウム、銀、クロム、鉛、銅、バナジウム、白金、タンタム、水銀、ランタン、ビスマス、モリブデンより選ばれる金属の塩の一種あるいは二種以上を含むことを特徴とする酸化チタンを含有する塗料。

(2) 前記酸化チタン微粒子の粒径は、1～100ミクロンであり、得られる塗膜は、光学的に透明であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸化チタンを含有する塗料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐候性にすぐれた酸化チタン系塗料および、それらを塗布し乾燥硬化して得られた塗膜組成物に関する。

〔発明の概要〕

本発明は、耐摩耗性、紫外線遮蔽、反射防止、反射増加、耐薬品性を増すために有用な酸化チタンを含むコーティング塗料において、ビヒクル中に特定の金属塩を含有させることによりえられた塗膜の酸化チタンに起因する光反応を抑え塗膜の耐候性、耐光性を改良したものである。

〔従来の技術〕

酸化チタンは、紫外線吸収能に優れ、また、微粒子を用いた塗料は、赤外線反射膜としても可能性が大きく、種々の検討がなされている。

また、実用的には、白色顔料や紫外線遮蔽用の塗料混入用として用いられている。

特開昭63-275682 (2)

一方、光学的に透明あるいは透明に近く、且つ酸化チタンの化学的安定性を応用することも検討されている。この例としては、例えば、米国特許第4275118号が挙げられる。

これらの例では、酸化チタンによる耐光性低下をおさえるために、酸化チタン粒子表面を光学的に安定な二酸化ケイ素で被覆する。あるいは、シリコン系カップリング剤およびコロイダルシリカをバインダーとして用い、特性向上をはかっている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、これらの従来技術のうち、酸化チタン粒子表面を二酸化ケイ素で被覆する方法では、酸化チタン粒子径が数百ミクロン以上のものについては効果的であるが、本発明で述べる微粒子の場合、表面積が大きく、粒子表面を充分被覆出来ないという問題点を有する。

また、後者の例では、シリコン系カップリング剤の一部の劣化、および、基材が合成樹脂の場合

、紫外線遮蔽効果が得られず、また、粒径が100ミリミクロン以上では、得られた塗膜は白濁し、透明性が低下すると同時に、耐光性が低下する。

次に、本発明に用いる金属の塩としては、コバルト、パラジウム、銀、クロム、鉛、銅、バナジウム、白金、タングステン、水銀、ランタン、モリブデンのハロゲン塩、酸ハロゲン塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩が挙げられる。

この金属化合物の添加量は、チタン原子に対し金属原子が重量比で、10ppmから、2000ppmの範囲で添加出来る。10ppm以下では効果が得られず、また、2000ppm以上では、塗液の調合が困難となってくる為好ましくない。この上限は、チタンゾルの分散安定性を保ち、ゲル化防止の為にコーティング溶液中での濃度は、 10^{-3} mol/L以下にする必要がある。

次に、バインダービヒクルとして用いる材料としては、シランカップリング剤、酸化ケイ素ゾルや合成高分子、天然高分子、変成天然高分子や反応

基材との界面が光により劣化し、塗膜剥れが発生するという問題を有する。

そこで本発明は、このような問題点を解決するもので、その目的とするところは、耐摩耗性、紫外線遮蔽、耐薬品性を有し、且つ、耐候性あるいは耐光性に優れた塗料組成物および透明性塗膜を提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

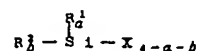
本発明の酸化チタンを含有する塗料は、酸化チタン微粒子を含むコーティング塗料において、バインダービヒクル中に、コバルト、パラジウム、銀、クロム、鉛、銅、バナジウム、白金、タングステン、水銀、ランタン、ビスマス、モリブデンより選ばれる金属の塩の一種あるいは二種以上を含むことを特徴とする。

更に詳細に説明する。

ここで用いる酸化チタン微粒子は、その粒径は1ないし100ミリミクロンのものが適している。粒径1ミリミクロン以下では、充分な耐摩耗性

性モノマー等がある。また増粘剤、フローコントロール剤、レベリング剤、溶剤、染料等の一種以上から構成される。

ここで、シラン化合物は例えば、一般式



で表わされるシランカップリング剤や、テトラアルコキシシラン等がある。これらの加水分解物、部分縮合物等も同様の性質を有する。ここで R^1 はアルキル基、アルケニル基、フェニル基、ハロゲン基等、また R^2 は、エポキシ基、アミノ基、アミド基、メルカプト基、メタクリロイルオキシ基、シアノ基、核ハロゲン化芳香環を有する基等を含む有機基を示し、又は、ハロゲン基、アルコキシ基、アルケノキシ基、アルコキシアルコキシ基、アシルオキシ基等の加水分解可能な基を示す。また、 a 、 b は、各々0、1または2で、 $a+b$ が1ないし3である。これらの化合物の例としては、テトラメトキシシラン等の四官能シラ

特開昭63-275682(3)

ン、メチルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロビルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロビルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロビルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロビルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロビルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロビルトリメトキシシラン、 γ -シアノプロビルトリメトキシシラン、 γ -モルフオリノプロビルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノプロビルトリメトキシシラン等の三官能シラン、前記三官能シランの一部がメチル基、エチル基、ビニル基に置換した二官能シラン等が挙げられる。

また、有機性バインダ成分の例としては、高分子体のものでは、カルボキシアシル化セルロース等のセルロース類、テルペン系樹脂、グリコース誘導体、ポリアミノ酸、キチン、キトサン類、

次に、塗膜を得る方法としては、各種の塗布法を用いることができる。また、乾燥と硬化は、例えば、40~200℃で10分~10時間の加熱方法が適当であるが、この化にも、赤外線、 γ 線、電子線照射等のプロセスも必要に応じて用いることができる。

〔作用〕

このようにして得られる酸化チタンを含有する塗膜につき、

① 耐光性の向上

② 透明性の確保

の作用につき説明する。

即ち、①の耐光性については、詳細な原理は不明であるが、酸化チタンの光触媒効果が幾つか報告されている。(例えば、G. N. Schreuzer and T. D. Guth, J. Am. Chem. Soc. 99, 7189(1977))。本発明は、酸化チタン微粒子に光触媒活性をもつ活性点があると考え、各種金属種を添加し、特に効果のあった金属を見出

デンプン類の天然高分子や、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリビニルアミン、ポリウレタン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール等の極性基を有する合成高分子やポリステレン、ビスフェノールA、ポリカーボネート等の含芳香族高分子や、ポリサルフォン類の機能性樹脂、変成フッ素系高分子等がある。

また、反応性モノマーあるいはオリゴマーの例としては、光硬化可能な多官能アクリレートや、エチレングリコールジグリシジルエーテル等のエポキシ化合物、ラクトン等の開環重合性モノマー、イソシアネート類等の反応性モノマーを挙げることができる。

塗液は、アルコール類、エステル類、ケトン類、セロソルブ類、ホルムアミド類や水、フレオン®等の溶剤により希釈された、1~20重量%の固型分を含む溶液が好適であるが、必ずしも限定されるものではない。

したものである。従って、メカニズムとしてはこれらの金属あるいは金属イオンが、酸化チタンの光活性点の近く、あるいは、弱い結合を併って塗膜中に存在し、光触媒能、すなわち光エネルギーの化学エネルギーへの変換を防げていると推測出来る。言い換えれば、酸化チタンのもつ光触媒能は、光エネルギーを化学エネルギーに変換し、化学的な活性種を作りだすものであり、これが、酸化チタンを含む塗膜のビヒクルの化学結合を切断、変質させるものであったと考えられる。そして、本発明は、酸化チタンのもつ光エネルギーの化学エネルギーへの変換過程の抑制か、または、変換された光エネルギーを熱エネルギーとすることにより、酸化還元反応を抑制したものと考えられる。即ち、加えた金属種のこのような作用により、塗膜の耐光性を向上させたものである。

② 透明性の確保については、酸化チタンの粒径を100ミリミクロン以下にすることにより、粒子界面の乱反射を抑え透明性を増すことができた。透過率を高めようとする光の波長と粒径は、

特開昭63-275682(4)

コロイド化学において相関性を見出されている。(例えば、H. Weller et al., Chem. Phys. Letters, 124, 557 (1986))。本発明は、バインダビヒクルに均等に酸化チタンおよび特定の金属塩を分散させた場合可視光の波長域で透明性に問題のないレベルを検討し見出したもので、引用例では、10ミクロン以下の粒径が必要とあるが、酸化チタン粒子を所定の粒径とし、且つバインダ中へ均等に分散させることにより、粒子と高分子の界面の反射が、許容出来る範囲を見出したものである。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

尚、実施例中、部は重量部を表わす。

実施例1

(1) 酸化チタンを含有する塗料の調整

マグネット攪拌子による攪拌装置を有するガラス製フラスコ内に、二酸化チタン水性ゾル(粒径

により10秒間処理されたポリカーボネートパネル板に、スピンコート法により塗布を行ったのち100℃で3時間乾燥および硬化させることにより均質な塗膜を得た。

(2) 塗膜の評価試験と結果

このようにして得られた複合体は以下の手順で評価試験を行った。

④ 耐摩耗性：1cm×3cmの大きさのテストピースの表面をステールウール(＃0000)にて、1cmあたり100gの荷重をかけ10往復摩擦したときの傷のつき具合を目視で判定した。評価ランク基準は以下の通りである。

- A：1cm×3cmの範囲に傷がつかない。
- B：上記範囲内に1～10本の傷がつく。
- C：上記範囲内に1～100本の傷がつく。
- D：無数の傷がついているが、平滑な表面が残っている。
- E：表面についた傷のため平滑な表面は残っていない。

⑤ 耐熱水性：レンズを沸騰している純水に1時間

10ミクロン、固型分10重量%、水分散コロイド)40部を入れ、充分攪拌を行いつつ、水45部、続いて、エチルセロソルブ45部を加え酸化チタンコロイド液とした。

ここに、酸塩化バナジウム0.02部を、アセトン2部、水8部に溶解させた溶液を、ゆっくり加え、コバルト原子を含むコロイド分散液とした。この分散液中、バナジウムイオン濃度は、 10^{-3} mol/Lであった。

次に混合するバインダビヒクルを含む液は次のように調合した。即ち、反応用フラスコ内において、ア－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1.5部、エチルセロソルブ20部、0.1規定塩酸水10部を攪拌混合し、シラン化合物の加水分解を行い、バインダ溶液とした。このバインダ溶液を先の酸化チタンコロイド液中に、攪拌下、ゆっくりと加えたのち、シリコン系界面活性剤を少量加え、塗布用の塗料とした。

(2) 塗料の塗布・硬化による塗膜の形成

このようにして得られた塗料は、酸素プラズマ

浸漬した後、前記と同様に耐摩耗性の試験を行った。

⑥ 耐薬品性：4%水酸化ナトリウム水溶液中に、1時間浸漬後のテストピースの外観および10%塩酸中に10時間浸漬後の外観を評価した。

⑦ 耐光性(耐候性)：キセノンランプフェードメーター(スガ試験機 FAL-25AX型)で光線露100時間後の塗膜の変化を調べ評価した。

⑧ 密着性：いわゆるクロスカットテープテストで、ナイフで直交する1mm間隔の11本の平行な切り傷をいれ、1cmの100個のマス目をつくる。次に、粘着テープ(商品名“セロテープ”)を強くはりつけ、90°方向に急速にはがし、残ったマス目を分子に、総マス目を分母にとって密着性の指標とした。

本実施例を、以上の評価方法に基づき試験を行った結果。

④ 耐摩耗性：B

⑤ 耐熱水性：異常なし

特開昭63-275682(5)

◎耐薬品性：異常なし

②耐光性：硬さがBからCにやや低下
外観および②、③の試験では
異常なし

③密着性：100/100で良好

であった。また、塗膜は透明であり、耐光性試験後も、濁り、黄変の発生や密着性の低下が見られず良好なものであった。特に基材であるポリカーボネートは、そのままではやや黄変したが、本実施例のテストピースでは、このような黄変が殆んどみられないことから、紫外線遮蔽性にすぐれたものと推測出来た。

この複合体は、市販の分散染料による染色も可能で装飾パネルとしても有用であった。

実施例2, 3

実施例1において基材を、アルミ板、ポリジエテングリコールビスアリルカーボネートレンズにかえること以外は、実施例1と同様に塗膜形成を行い、良好な外観の複合体が得られた。この複合体の耐光性も良好であった。

実施例11	AgNO ₃	0.01
実施例12	H ₂ PO ₄	0.01
実施例13	Bi(C ₂ O ₄) ₃	0.02
実施例14	H ₂ PtCl ₆ ・6H ₂ O	0.03
実施例15	Na ₂ MoO ₄ ・2H ₂ O	0.02
実施例16	PdCl ₂ ・2H ₂ O	0.02
比較例1	M ₂ PO ₄	0.02
比較例2	FeSO ₄	0.01
比較例3	TiOCl ₂	0.02
比較例4	ZrOCl ₂	0.02
比較例5	AlCl ₃	0.03
比較例6	Ni(NO ₃) ₂	0.01
比較例7	SnCl ₂	0.01

実施例4~16 ・ 比較例1~7

実施例1において、酸化バナジウム0.02部のかわりに、第1表に示す金属化合物を用い、その使用量は、塗膜組成物中で各金属イオン濃度が10⁻³ mol/Lとなるように設定すること以外は、実施例1と同様にして塗料の調整と塗膜の形成を行った。このようにして得られた複合体の評価は実施例1の手順に従って実施し、得られた試験結果を第2表に示した。

第1表

№	金属化合物名	添加量(部)
実施例4	V(C ₂ O ₄) ₃	0.02
実施例5	CoCl ₂	0.02
実施例6	Cr(NO ₃) ₃	0.02
実施例7	CuCl ₂	0.01
実施例8	WOCl ₃	0.01
実施例9	PbCl ₂	0.01
実施例10	LaCl ₃	0.01

第2表

№	① 耐摩耗性	② 耐熱水性	③ 耐薬品性	④ 耐光酸性	⑤ 密着性
実施例4	B	異常なし	異常なし	硬さやや低下 外観異常なし	良好
実施例5	B	同上	同上	同上	同上
実施例6	B	同上	同上	同上	同上
実施例7	B	同上	同上	同上	同上
実施例8	B	同上	同上	同上	同上
実施例9	B	同上	同上	同上	同上
実施例10	B	同上	同上	同上	同上
実施例11	B	同上	同上	同上	同上
実施例12	B	同上	同上	同上	同上
実施例13	B	同上	同上	同上	同上
実施例14	B	同上	同上	同上	同上
実施例15	B	同上	同上	同上	同上
実施例16	B	同上	同上	同上	同上

特開昭63-275682(6)

比較例1	B	異常なし	異常なし	硬さ；E に低下	良好
比較例2	B	同上	同上	同上	同上
比較例3	B	同上	同上	同上	同上
比較例4	B	同上	同上	同上	同上
比較例5	B	同上	同上	同上	同上
比較例6	D	同上	同上	同上	同上
比較例7	D	同上	同上	白濁	剥離

防止、突鋭向上の為の付加価値をもたせるために有用である。すなわち、これらは、ディスク、パネル、構造物部材、窓枠、光学レンズ、プラスチックレンズやフィルムの反射防止膜、反射増加膜、帯電防止膜に応用し、その成果を発揮出来る。

以 上

〔 発 明 の 効 果 〕

本発明は、酸化チタンを含む塗料中に、銅、バナジウム、鉛等の特定の金属イオンの塩を含むことにより、酸化チタンの光触媒能に対する触媒毒として作用させるもので、結果として、塗膜の耐光性を向上させることができるという効果が得られた。これらの塗料は、保護コートとして、耐摩耗性、耐薬品性、耐水性を向上させ、また、汚れ

出 願 人 セイコーエプソン株式会社

代 理 人 弁理士 最上 務(他1名)